Ueber

Nitranilinsulfosäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Georg Helbach

aus **Boppard** a. Rhein.

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1896.

Ueber

Nitranilinsulfosäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Georg Helbach

aus **Boppard** a. Rhein.

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1896.

Dem Andenken meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel begonnen und im Laboratorium des Herrn Prof. *Nietzki* fortgesetzt und beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. *Nietzki* für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung meiner Arbeiten stets erteilte, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

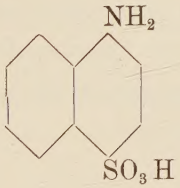
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0091

EINLEITUNG.

Im Jahre 1851 hat Piria[1]) nachgewiesen, dass α-Nitronaphtalin bei der Behandlung mit schwefligsaurem Ammonium in seiner Nitrogruppe reduziert wird, während gleichzeitig eine Sulfogruppe in das gebildete Naphtylamin tritt.

Piria erwärmte eine Lösung von α-Nitronaphtalin in Alkohol und setzte überschüssige Ammoniumsulfitlösung zu unter fortwährendem Erwärmen und zeitweiligem Umschütteln. Die entstandene gelbe Lösung wurde solange erhitzt, bis alles Nitronaphtalin in Reaktion gezogen war, was an der klaren Löslichkeit des Produktes in Wasser erkannt wurde. Die Reaktionsflüssigkeit trennte sich in zwei Schichten, eine untere wässrige, gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat und überschüssigem Sulfit, und eine obere alkoholige Schicht, welche die Zersetzungsprodukte des Nitronaphtalins enthält; nämlich die Ammoniaksalze zweier isomerer Naphtylaminsulfosäuren, der Thionaphtamsäure und der Naphthionsäure. Erstere konnte nicht in freiem Zustande erhalten werden, da sie beim Abscheiden aus ihrem Salz sofort in α-Naphtylamin und Schwefelsäure zerfällt. Die beständigere Naphthionsäure ist Naphtylaminmonosulfosäure 1. 4.



[1]) Annal. 78, 31.

Sie fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes in kleinen Nadeln auf Zusatz von Säure aus. Bei obigem Prozess wirkt das Sulfit unter gleichzeitigem Eintritt einer Sulfogruppe reduzierend auf die Nitroverbindung, während es selbst zu Sulfat oxydiert wird.

Ein ähnlicher Prozess findet statt nach einem der Firma A. Fischesser & Cie., Lutterbach, gehörigen Patent[1]) zur Darstellung von Naphtylendiaminsulfosäuren. Derselbe beruht auf der Einwirkung von Sulfitlösung auf Dinitronaphtalin, wobei gleichzeitig mit der Reduktion der Nitrogruppen der Eintritt von Sulfogruppen erfolgt. Die Anzahl der eintretenden Sulfogruppen variiert mit der Art des angewendeten Dinitronaphtalins und der eingeschlagenen Arbeitsweise. Dargestellt wurden die 1. 8. Naphtylendiamintrisulfosäure aus Peridinitronaphtalin und die 1. 5. Naphtylendiamindissulfosäure aus Anadinitronaphtalin durch Behandeln mit Bisulfit.

Während Nitronaphtaline durch Sulfit reduziert werden unter gleichzeitigem Eintritt von Sulfogruppen, wirkt dieses Reagens auf Dinitroanthrachinon nur reduzierend ein. Nach einem der Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst gehörigen Patent[2]) wird durch Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit den Bisulfiten der Alkalien und alkalischen Erden in wässriger Lösung unter Druck Nitroamidoanthrachinon erhalten.

Auch auf einige Nitrosokörper wirkt schweflige Säure ein unter Bildung von Amidosulfosäuren.[3])

In der Benzolreihe war bis jetzt ein der Piria'schen

---

[1]) D. R. P. 79577.

[2]) D. R .P. 78772.

[3]) Bericht 27, 23 und 3050.

Reaktion analoger Vorgang noch nicht bekannt. Nitrobenzol wird durch Alkalisulfite nicht angegriffen.

Das assymmetrische Dinitrochlorbenzol 1. 2. 4 tauscht nach Patent 65240 leicht sein Chloratom gegen die Sulfogruppe aus, ohne dass eine Reduktion der Nitrogruppe stattfindet. Wird Dinitrochlorbenzol 1. 2. 4. vom Schmelzpunkt 53° C. mit einer Lösung von schwefligsaurem Alkali erwärmt, so geht es glatt in das Alkalisalz der Dinitrobenzolsulfosäure 1. 2. 4. über, indem das Chloratom unter dem Einfluss der beiden Nitrogruppen abgespalten und durch die Sulfogruppe ersetzt wird.

Prof. Nietzki hat nun gefunden, dass m-Dinitrobenzol und seine Analogen durch die Alkalisulfite leicht angegriffen werden und dass hier eine Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert wird, während gleichzeitig eine Sulfogruppe in den Kern tritt. Es wird mithin nach folgendem Schema:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + H_2SO_3 = SO_3H - C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ NO_2 \end{matrix} + H_2SO_4$$

Monosulfosäure des m-Nitranilins gebildet. Diese Reaktion vollzieht sich am leichtesten bei Anwendung von neutralen Alkalisulfiten.

Die Technik hat hieraus schon verschiedentlich Nutzen gezogen zur Darstellung von Azofarben.

In vorliegender Arbeit stellte ich mir nun die Aufgabe, die Konstitution der nach dem Nietzki'schen Verfahren erhaltenen Nitranilinsulfosäure festzustellen und einige neue Derivate aus derselben zu gewinnen.

Bevor ich jedoch auf dies übergehe, will ich vorher noch die Darstellungsweise der Nitranilinsulfosäure kurz erwähnen.

Nitranilinsulfosäure.

Zur Darstellung dieser Sulfosäure wird in einem mit Rührer versehenen Gefäss eine Lösung von 250 gr neutralem Natriumsulfit in einem Liter Wasser erwärmt und unter lebhaftem Rühren 85 gr Dinitrobenzol in kleinen Portionen eingetragen. Sobald das Dinitrobenzol schmilzt, beginnt eine lebhafte Reaktion, welche meistens ein weiteres Erhitzen überflüssig macht. Nach einiger Zeit hat sich alles zu einer klaren, gelbbraunen Flüssigkeit gelöst, welche das Natriumsalz der Nitranilinsulfosäure enthält.

Im Dinitrobenzol ist eine Nitrogruppe reduziert worden unter dem Einfluss des Sulfits und gleichzeitig eine Sulfogruppe in das gebildete Nitranilin eingetreten, während das Sulfit in Sulfat übergegangen ist.

Aus der heissen Lösung des Natriumsalzes wird die freie Säure auf Zusatz von 150 gr roher Salzsäure abgeschieden als gelbroter Niederschlag. Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildet die Nitranilinsulfosäure schwach gefärbte, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlen sie unter Aufblähen, ohne zu schmelzen. Die Nitranilinsulfosäure löst sich leicht in freien, kohlensauren, sowie essigsauren Alkalien. Durch salpetrige Säure wird sie in eine schwerlösliche Diazoverbindung verwandelt.

Obigen Eigenschaften zufolge erscheint die gebildete Nitranilinsulfosäure mit der von Post und Hardtung[1]) aus m-Nitranilin durch längeres Erhitzen mit rauchender

[1]) Annal 205, 102.

Schwefelsäure, welche etwas Schwefeltrioxyd enthält, in geschlossener Röhre erhaltenen Sulfosäure nicht identisch zu sein. Dieselbe ist in Wasser viel leichter löslich.

Zur Analyse wurde die Nitranilinsulfosäur mehreremale aus Wasser umkrystallisiert und bei 100° C. getrocknet. Dieselbe ergab folgende Zahlen:

1) 0,2717 gr Substanz lieferten 32,2 ccm Stickstoff bei 745 mm Druck und 25° C.
2) 0,1100 gr Substanz ergaben 0,1160 gr Baryumsulfat.

Berechnet für: $C_6H_6N_2SO_5 = 218$	Gefunden:
N = 12,83 %	N = 13,33 %
S = 14,67 %	S = 14,45 %

Wird die nach obigem Verfahren erhaltene Nitranilinsulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° erhitzt, so beginnt sie sich allmählich zu lösen. Die klare Lösung wird in viel Wasser eingegossen und das Ganze mit überschüssigem Alkali alkalisch gemacht. Es scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, der, aus kochendem Wasser umkrystallisiert, alle Eigenschaften des m-Nitranilins besass. In der vorliegenden Nitranilinsulfosäure stehen daher Nitro- und Amidogruppe in Meta-Stellung, wie auch nicht anders zu erwarten war, da vom m-Dinitrobenzol ausgegangen wurde.

Es bleibt demnach nur übrig, zu beweisen, an welche Stelle die Sulfogruppe getreten ist.

Zu diesem Zwecke werden 22 gr Nitranilinsulfosäure mit 200 ccm Wasser angeschlämmt und mit 25 gr konzentr. Salzsäure versetzt. In diese Mischung wird unter Eiskühlung eine konzentrierte Lösung von 8 gr Natriumnitrit eingetragen und das Ganze eine halbe bis ganze Stunde stehen gelassen, damit die Diazotierung vollständig vor sich gehen kann; denn diese erfolgt, ohne die Sulfosäure zu lösen, in der Suspensation.

Die erhaltene schwerlösliche Nitrodiazobenzolsulfosäure wird abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen. Darauf wird sie mit ungefähr 500 ccm Alkohol unter Zusatz von einigen ccm Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach einiger Zeit beginnt Stickstoffentwicklung; es wird nach Griess die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt, und nach beendeter Reaktion wird eine rotbraune Lösung einer Nitrobenzolsulfosäure erhalten. Da die Abscheidung dieser Säure Schwierigkeiten machte, wurde sie gleich zu Amidosäure reduziert. Die Hauptmenge des Alkohols wird abdestilliert und der Rückstand in ein warmes Gemisch von der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen. Zum Schlusse wird das Ganze noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 12- bis 24-stündigem Stehen haben sich Krystalle abgeschieden, welche zur weiteren Reinigung und Befreiung von Zinnsalz in Sodalösung gelöst und aus der filtrierten Lösung auf Zusatz von Salzsäure wieder gefällt werden.

Einige Gramm dieser Krystalle wurden mit starker, rauchender Schwefelsäure in ein Glasrohr eingeschlossen, auf 170 bis 180° C. während drei Stunden erhitzt. Andrerseits wurde ein Gramm obigen Reduktionsproduktes mit etwas Chlorammonium in einer Röhre der trockenen

Destillation unterworfen. In beiden Fällen wurde die Sulfogruppe abgespalten, und durch Lösen der Reaktionsprodukte in Wasser und Versetzen mit überschüssigem Alkali Anilin erhalten, welches, mit Wasserdampf übergetrieben, sich im Destillat als Öl abschied und auf Zusatz von überschüssiger Chlorkalklösung die demselben charakteristische violette Farbe gab.

Es liegt demnach nach Abspaltung der Amidogruppe und Reduktion der Nitro- zur Amidogruppe eine Amidobenzolsulfosäure vor, was auch die Analyse bestätigte.

1) 0,4365 gr verbrauchten zur Diazotierung 25,1 ccm Zehntel-Normal-Natriumnitrit; berechnet 25,2 ccm.
2) 0,2430 gr Substanz ergaben 0,3530 gr Kohlensäure und 0,0945 gr Wasser.
3) 0,3075 gr Substanz lieferten 22,8 ccm Stickstoff bei 739 mm Druck und 26° C.
4) 0,2285 gr Substanz lieferten 0,3150 gr Baryumsulfat.

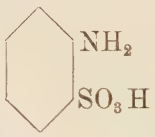
Berechnet für $C_6H_7NSO_3 = 173$	Gefunden:
C = 41,61 %	C = 41,44 %
H = 4,04 %	H = 4,36 %
S = 18,49 %	S = 18,93 %
N = 8,00 %	N = 8,21 %
O = 27,86 %	
100,00 %	

Anfangs wurde angenommen, dass die Sulfogruppe zur Amidogruppe dieser Amidobenzolsulfosäure in Para-Stellung stehe, doch zeigte dieselbe nicht die Eigenschaften der Sulfanilsäure. Zum Beweise sollte die vorliegende Amidobenzolsulfosäure diazotiert und die entstandene Diazobenzolsulfosäure mit β-Naphtolnatrium versetzt, den unter dem Namen „Orange II" bekannten Azofarbstoff liefern,

welcher durch Kuppeln von p-Diazobenzolsulfosäure mit β-Naphtol entsteht. Es bildete sich wohl ein orange-roter Farbstoff, der aber, mit Wasser ausgewaschen, sich in demselben viel schwerer löste als Orange II, und aus der heissen, wässrigen Lösung in orangeroten, goldschimmernden Blättchen auskrystallisierte.

Die Sulfogruppe steht demnach nicht in p-Stellung, kann aber in o- oder m-Stellung stehen.

Zum Vergleiche wurden nun aus ortho- und m-Amidobenzolsulfosäure durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtolnatrium die entsprechenden Farbstoffe dargestellt. Der aus der o-Amidobenzolsulfosäure erhaltene war mit dem oben dargestellten Farbstoff identisch. Beide sind in kaltem Wasser schwerlöslich und krystallisieren aus heissem Wasser in denselben orangeroten, goldglänzenden, zugespitzten Blättchen. Auch hat die erhaltene Amidobenzolsulfosäure denselben Krystallhabitus, wie die o-Amidobenzolsulfosäure:



Demnach steht in der Nitranilinsulfosäure die Sulfogruppe zur Nitrogruppe in o-Stellung. Jetzt bleibt noch übrig, festzustellen, ob sie zur Amidogruppe auch in Ortho- oder in Para-Stellung steht, d. h. ob die vorliegende Nitranilinsulfosäure vicinal oder assymmetrisch ist.

Wie schon in der Einleitung gesagt ist, lässt sich aus dem Clemm'schen Dinitrochlorbenzol nach einem den Doktoren E. und H. Erdmann in Halle a./S. gehörigen Patent[1]) durch Austausch des Chlors gegen die Sulfo-

[1]) D. R. P. 65240.

gruppe eine Dinitrobenzolsulfosäure 1. 2. 4. darstellen, indem man dasselbe mit neutralem Kaliumsulfit behandelt.

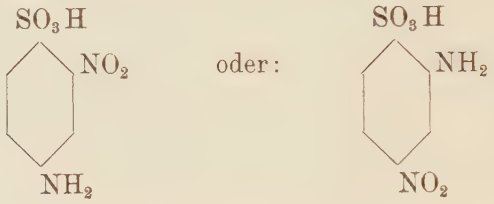
2 kg Dinitrochlorbenzol werden in einem mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenem Apparat mit 4 l Alkohol übergossen und durch Erwärmen im Wasserbade gelöst, zur heissen Lösung wird allmählich eine Lösung von 2,3 kg neutralem Kaliumsulfit in der $1^1/_2$-fachen Menge Wasser unter kräftigem Rühren zugefügt. Die Lösung färbt sich sofort gelb. Das Erwärmen wird nach dem Eintragen des Sulfits fortgesetzt, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser kein Dinitrochlorbenzol mehr abscheidet. Der Alkohol wird abdestilliert und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten fällt das Kaliumsalz der Dinitrobenzolsulfosäure aus.

Die Bildung der Dinitrobenzolsulfosäure nach dieser Methode geht ebensogut ohne Alkohol in wässriger Lösung vor sich, wenn die Rührturbine angewendet wird.

In dieser Säure lässt sich durch partielle Reduktion mit Schwefelammonium eine Nitrogruppe reduzieren und es entsteht eine Nitranilinsulfosäure 1. 2. 4.

Das dinitrobenzolsulfosaure Kalium wird in Ammoniaklösung gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach beendeter Reaktion wird die ganze Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure übergossen und nochmals eingetrocknet. Der Rückstand, aus Nitranilinsulfosäure und Schwefel bestehend, wird mit Sodalösung behandelt; erstere löst sich, letzterer bleibt beim Filtrieren zurück. Aus der filtrierten Lösung fällt auf Zusatz von Salzsäure die Nitranilinsulfosäure aus. Sie wird, aus heissem Wasser umkrystallisiert, in schwachgefärbten Nadeln erhalten, die unter dem Mikroskop genau wie die zu bestimmende Nitranilinsulfosäure aussehen.

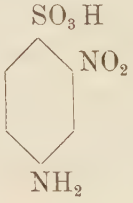
Bei der partiellen Reduktion der Dinitrobenzolsulfosäure können zwei isomere m-Nitranilinsulfosäuren entstehen, entweder:



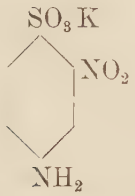
Da aber eine Sulfosäure entsteht, welche identisch mit der aus Dinitrobenzol entstandenen ist, und, wie oben festgestellt, in dieser Sulfo- und Nitrogruppe zu einander in Ortho-Stellung stehen, so kommt ihr erstere Konstitution zu.

Zur näheren Identifizierung wurden aus beiden Sulfosäuren, sowohl aus der aus m-Dinitrobenzol, als auch aus der aus Dinitrochlorbenzol erhaltenen Nitranilinsulfosäure durch Diazotieren und Kuppeln der entstandenen Nitrodiazobenzolsulfosäuren mit β-Naphtol in alkalischer Lösung Azofarbstoffe hergestellt, welche sich in heissem Wasser mit orangeroter Farbe lösten, beim Erkalten in rotgelben, bronceglänzenden Krystallnadeln ausfielen. Beide Farbstoffe erwiesen sich identisch, sowohl in ihrer Nuance, als auch durch ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure.

Nach allen diesen Beweisen ist die vorliegende, aus m-Dinitrobenzol mit Natriumsulfit erhaltene Nitranilinsulfosäure assymmetrisch, und kommt ihr folgende Konstitution zu:



m-Nitranilinsulfosaures Kalium.



Das Kaliumsalz der Nitranilinsulfosäure wurde aus dem Ammoniaksalz durch Umsetzen mit Kali in weingeistiger Lösung erhalten.

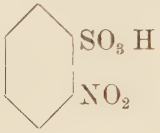
Es wurden 10 gr reine Nitranilinsulfosäure in Ammoniak gelöst, und diese Lösung mit 150 gr Alkohol und 50 gr Wasser verdünnt. Hierauf wurde das ganze mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge versetzt. Das Kaliumsalz beginnt nach kurzer Zeit auszukrystallisieren in quadratischen Blättchen. Dieselben werden um so grösser, je verdünnter der Alkohol ist. Sie lösen sich in Wasser sehr leicht, wenig in verdünntem, nicht in reinem Alkohol.

Durch öfteres Umkrystallisieren aus heissem, mässig verdünntem Alkohol wurde das nitranilinsulfosaure Kalium als feines Krystallpulver von reingelber Farbe erhalten.

0,2242 gr Kalisalz ergaben 0,0752 gr Kaliumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
K = 15,27 %	K = 15,03 %

o-Nitrobenzolsulfosäure.



Wie schon früher gezeigt, lässt sich aus der Nitranilinsulfosäure die Amidogruppe mit Hilfe der von P. Griess im Jahre 1860 entdeckten Reaktion eliminieren.

Zur Darstellung obiger Säure wurde die aus Nitranilinsulfosäure 1.2.4. erhaltene Nitrodiazobenzolsulfosäure mit Alkohol auf dem Wasserbade zum Sieden gebracht, bis die Stickstoffentwicklung beendet und demnach eine alkoholische Lösung von o-Nitrobenzolsulfosäure erhalten war.

Schon früher[1]) war die o-Nitrobenzolsulfosäure bei der Nitrierung von Benzolsulfosäure neben m- und p-Säure erhalten worden. Sie konnte aber nicht in freiem Zustande abgeschieden werden.

Auch mir gelang die Gewinnung derselben aus obiger Lösung nicht. Sie wurde daher mittelst Kaliumkarbonat in das Kaliumsalz umgewandelt. Die Hauptmenge des Alkohols wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und dann mit einer mässig verdünnten Pottaschelösung neutralisiert. Es fällt sofort das Kaliumsalz der o-Nitrobenzolsulfosäure, aber sehr verunreinigt, aus.

Dasselbe löst sich leicht in reinem Wasser, weniger leicht, wenn dasselbe noch etwas Karbonat enthält. In

[1]) Annal. 177, 60.

kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, wohl aber löst es sich in heissem Weingeist.

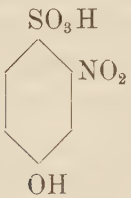
Zur Reinigung und vollständigen Befreiung von Kaliumkarbonat wurde daher das Salz verschiedentlich aus heissem Alkohol umkrystallisiert und aus demselben zuletzt als fast farbloses Krystallpulver erhalten.

Die Analyse des o-nitrobenzolsulfosauren Kaliums ergab folgende Zahlen:

1) 0,2406 gr Salz lieferten 0,2280 gr Baryumsulfat.
2) 0,2046 gr Salz gaben 10,8 ccm Stickstoff bei 738 mm Druck und 20° C.
3) 0,1902 gr Salz lieferten 0,0674 gr Kaliumsulfat.

Berechnet für $C_6H_4SNO_5K$:	Gefunden:
S = 13,27 %	S = 13,01 %
N = 5,80 %	N = 5,96 %
K = 16,18 %	K = 15,88 %

Nitrophenolsulfosäure 1. 2. 4.



Die Darstellung dieser Verbindung beruht auf einer zweiten Griess'schen Reaktion; nämlich auf der Zersetzung der Diazokörper mit heissem Wasser, wodurch Phenole entstehen.

30 gr Nitranilinsulfosäure werden, mit 300 ccm Wasser angeschlämmt und mit 30 gr konz. Salzsäure versetzt, mit der berechneten Menge Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotiert. Die entstandene Diazoverbindung wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und dann mit etwa $^3/_4$ l Wasser gekocht. Zweckmässig wird etwas Kupferpulver (erhalten aus Kupfersulfatlösung durch Fällen mit Zinkstreifen) nebst etwas Schwefelsäure zugesetzt.

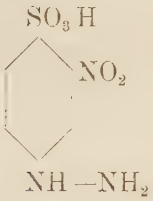
Ist die Stickstoffentwicklung beendet, d. h. die Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so ist eine rote Lösung von Nitrophenolsulfosäure entstanden. Dieselbe wird mit in Wasser angeschlämmtem Baryumkarbonat neutralisiert. Die filtrierte Lösung wurde ziemlich auf dem Wasserbade eingeengt, um durch Krystallisation das Baryumsalz obiger Säure zu erhalten. Dasselbe fiel aber nicht aus und wurde daher mit Schwefelsäure die Nitrophenolsulfosäure wieder in Freiheit gesetzt. Durch öfteres Eindampfen, wieder Lösen, Filtrieren und wieder Eindampfen, wurde dieselbe zuletzt in langen, farblosen Krystallnadeln, welche an der Luft zerfliessen, erhalten.

Aus diesem wurde mittelst Kaliumkarbonat das schwerlöslichere Monokaliumsalz dargestellt. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag aus beim Versetzen der wässrigen Lösung der Nitrophenolsulfosäure mit ziemlich konzentrierter Pottaschelösung. Dieses Kalisalz löst sich in Wasser ziemlich, weniger in heissem Alkohol, aus dem es beim Erkalten auskrystallisiert. Es wurde daher durch Krystallisation aus heissem Weingeist gereinigt und so in schwach gelb gefärbten Krystallblättchen erhalten. Das nitrophenolsulfosaure 1. 2. 4. Kalium, der Analyse unterworfen, gab folgende Resultate:

1) 0,3795 gr Salz lieferten 0,1305 gr Kaliumsulfat.
2) 0,1835 gr Salz lieferten 0,1616 gr Baryumsulfat.
3) 0,3112 gr Salz ergaben 16,8 ccm Stickstoff bei 741 mm Druck und 21° C.

Berechnet für $C_6H_4NSO_6K$	Gefunden:
K = 15,21%	K = 15,40%
S = 12,45%	S = 12,10%
N = 5,44%	N = 5,79%

Nitrophenylhydrazin-Sulfosäure 1. 2. 4.



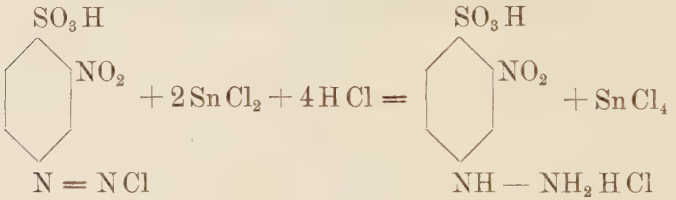
Die Hydrazine, von E. Fischer[1]) erforscht, stehen in naher Beziehung zu den Diazokörpern, aus denen sie zuerst durch Einwirkung von Alkalisulfiten und Reduktion der entstandenen diazobenzolschwefligsauren Salze zu phenylhydrazinschwefligsauren Salzen erhalten wurden. Später erhielt V. Meyer[2]) Phenylhydrazin durch einfache Reduktion des Diazobenzolchlorids mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Zur Gewinnung obiger Verbindung werden 22 gr Nitranilinsulfosäure unter Eiskühlung mit 8 gr Natrium-

[1]) Annal. 190, 67.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. XVI, 2976.

nitrit in salzsäurehaltigem Wasser diazotiert. Die unlösliche Diazoverbindung, mit Wasser gut ausgewaschen, wird, mit wenig Wasser angeschlämmt, allmählig in eine eiskalte Mischung der berechneten Mengen Zinnchlorür und Salzsäure, der einige Eisstücke zugefügt sind, eingetragen. Es wurde in der Kälte operiert, um eine Reduktion der Nitrogruppe zu vermeiden.

Beim Eintragen der Diazoverbindung in das Reduktionsgemisch erfolgt anfangs Lösung, bald scheiden sich aber Krystalle von salzsaurem Hydrazin ab, welche bei längerem Stehen (während 24 Stunden) zunehmen.

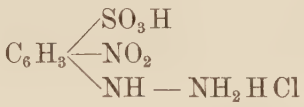


Dieselben werden gesammelt und kalt in Sodalösung gelöst, wobei ein Ueberschuss derselben möglichst zu vermeiden ist. Die filtrierte Lösung wird mit Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich die Nitrophenylhydrazinsulfosäure in schwach gefärbten Krystallen ab. Diese lösen sich weder in Alkohol, noch in Aether und können aus wässriger Lösung mit Alkohol-Aether in kleinen Krystallschuppen ausgefällt werden.

Beim Erhitzen schmelzen dieselben nicht, sondern zersetzen sich unter Abscheidung von Kohle. Als Derivat des Phenylhydrazins hat die vorliegende Nitrosulfosäure dieselben reduzierenden Eigenschaften, wie jenes. Sie reduziert Ferri- und Cuprisalze (Fehling'sche Lösung).

Mit Aldehyden und Ketonen bildet sie Hydrazone, so z. B. wurde sie mit Benzil kondensiert.

Bei der Analyse ergab sich, dass nicht das freie Hydrazin, sondern das salsaure Salz



vorlag. Durch öfteres Lösen in Sodalösung und Fällen mit Salzsäure wurde dasselbe analysenrein erhalten.

Die Analyse ergab:

1) 0,2800 gr salzs. Salz lieferten 39,6 ccm Stickstoff bei bei 735 mm Druck und 23° C.

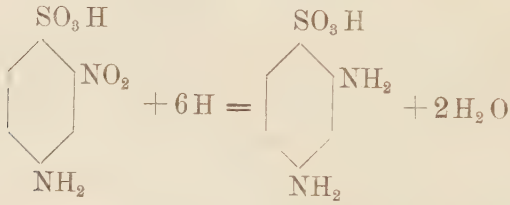
2) 0,2050 gr Salz lieferten 0,1695 gr Baryumsulfat.

3) 0,2725 gr Salz gaben 0,1400 gr Chlorsilber.

Berechnet für $C_6H_8N_3SO_5Cl$:	Gefunden:
N = 15,58 %	N = 15,80 %
S = 11,87 %	S = 11,36 %
Cl = 13,17 %	Cl = 12,69 %

Phenylendiaminsulfosäure 1. 2. 4.

Die Verbindung wird erhalten durch Reduktion der Nitranilinsulfosäure mit Zinn und Salzsäure.



Es wurden 30 gr Nitranilinsulfosäure mit Wasser angeschlämmt und in Portionen dem warmen Reduktionsmittel zugefügt. Das ganze wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung der Nitranilinsulfosäure erfolgt ist.

Nach dem Erkalten scheidet sich die Diaminsulfosäure als Zinndoppelsalz krystallinisch ab. Dasselbe wird abgesaugt, in viel Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff solange behandelt, bis alles Zinn als Schwefelzinn gefällt ist. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung wird bis zum Salzhäutchen eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert die Diaminsulfosäure in zusammenschiessenden Tafeln aus. Diese werden gesammelt, in heissem Wasser gelöst und diese Lösung in Alkohol filtriert, aus welchem das Diamin in kleinen Tafeln auskrystallisiert. Zur weiteren Reinigung werden dieselben noch einigemal aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Die Phenylendiaminsulfosäure wird so in farblosen, rhombischen Tafeln erhalten, die, wie alle Diamine, die

Eigenschaft besitzen, sich an der Luft infolge von Oxydation zu bräunen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt sie, ohne zu schmelzen.

Mit salpetriger Säure entsteht aus diesem m-Diamin ein brauner Farbstoff der Phenylenbraunreihe; andrerseits wird mit Diazobenzolchlorid ein Azofarbstoff aus der Reihe des Chrysoïdins erhalten.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1) 0,4735 gr Diamin lieferten 63,4 ccm Stickstoff bei 731 mm Druck und 21° C.
2) 0,2002 gr Diamin ergaben 0,2470 gr Baryumsulfat.

Berechnet für $C_6H_8N_2SO_3$:	Gefunden:
N = 14,89%	N = 15,10%
S = 17,02%	S = 16,94%

Einwirkungsprodukte von Kupferchlorür auf die Diazoverbindung der Nitranilinsulfosäure 1. 2. 4.

Vor etwa 10 bis 20 Jahren machte Sandmeyer die interessante Entdeckung, dass sich die Amidogruppe leicht durch Chlor, Brom, Jod, Cyan ersetzen lässt, indem er auf Diazokörper die entsprechenden Cuproverbindungen einwirken liess. Es wurde diese Reaktion für die aromatischen Amine von weittragendstem Interesse und vielseitiger Anwendung.

Nach Analogie dieses Vorganges wurden 50 gr Nitranilinsulfosäure 1. 2. 4., mit 500 ccm Wasser angeschlämmt und mit 50 gr konz. Salzsäure versetzt, unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die ausgeschiedene Diazoverbindung wurde gesammelt, gut ausgewaschen und dann, mit Wasser angeschlämmt, in überschüssige Kupferchlorürlösung unter guter Kühlung allmählich eingetragen.

Die Kupferchlorürlösung war erhalten worden aus 20 gr Kupfersulfat, 40 gr Wasser, 80 gr konz. Salzsäure und 10 gr Kupferdraht durch Kochen, bis klare Lösung erfolgt war.

Es tritt beim Eintragen der Diazoverbindung trotz der Kühlung eine stürmische Stickstoffentwicklung ein. Die Lösung blieb klar; auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade war weder Ausscheidung noch Färbung bemerkbar. Ich salzte daher die Lösung mit Kochsalz aus und erhielt nach kurzer Zeit einen gelben Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen wurde, bis dieselbe farblos ablief.

Zur Reinigung löste ich denselben in Wasser und verwandelte ihn mit reiner Kalilauge in das im allgemeinen schwerer lösliche Kalisalz. Dasselbe fiel aus der heissen Lösung in kleinen Krystallnadeln, die sich zu Flocken zusammenballten, aus. Bei längerem Stehen scheiden sich dann noch einige grosse, platte, mehr gefärbte Nadeln ab.

Es lässt sich vermuten, dass bei obiger Reaktion zwei verschiedene Produkte entstanden sind. Von den erhaltenen Krystallen wurde eine Chlorbestimmung gemacht, die statt der berechneten Menge von 12,88 % Chlor nur 2,86 % Chlor ergab. 0,3528 gr lieferten 0,0410 gr Chlorsilber.

Es hatte nach dieser Bestimmung den Anschein, dass sich neben dem leichter löslichen Chlorprodukt ein schwerer lösliches, chlorfreies Produkt gebildet hat.

Braunschweig[1]) hat aus o-Nitrosulfanilsäure durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür der Hauptmenge nach eine o-Dinitrodiphenyl-p-dissulfosäure erhalten. Ob daneben o-Chlornitrobenzol-p-sulfosäure entstanden war, konnte nicht festgestellt werden.

Kondensationen von Benzolderivaten in entsprechende Diphenylderivate sind schon häufig bei den Diazokörpern beobachtet worden. So erhielt Gattermann[2]) aus Diazobenzolsulfat in alkoholischer Lösung beim Behandeln mit Kupferpulver Diphenyl in guter Ausbeute. Auch hat Krafft[3]) gefunden, dass bei der Einwirkung von Kupferchlorür auf eine Reihe von Diazokörpern die entsprechenden Diphenylderivate als Nebenprodukte erhalten werden.

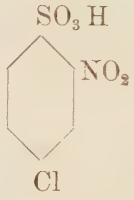
[1]) Basel. Inaugural-Dissertation 1895.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, 2226

[3]) Basel. Inaugural-Dissertation 1896.

Die von den oben erhaltenen Krystallen abfiltrierte Mutterlauge wurde etwas eingedampft; nach dem Erkalten war das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle waren glänzende, schön gelbrote, platte Spiesse. Dieselben, aus heissem Wasser mehreremal umkrystallisiert, ergaben bei der Analyse 12,67 % Chlor (berechnet 12,88 %).

Dieses Produkt, in Wasser leichter löslich, ist das Kaliumsalz der Chlornitrobenzolsulfosäure:



Dies wird durch die Analyse bestätigt:

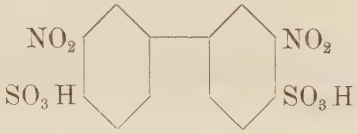
1) 0,2231 gr Kalisalz ergaben 0,1142 gr Chlorsilber.
2) 0,2455 gr Salz lieferten 11,2 ccm Stickstoff bei 753 mm Druck und 20° C.
3) 0,2342 gr Salz ergaben 0,1972 gr Baryumsulfat.

Berechnet für $C_6H_3ClSNO_5K$:	Gefunden:
N = 5,08 %	N = 5,27 %
Cl = 12,88 %	Cl = 12,67 %
S = 11,61 %	S = 11,56 %

Wie oben vermutet, hatte sich neben dem m-chlornitro-p-benzolsulfosauren Kalium noch ein chlorfreies Produkt gebildet. Um dasselbe rein zu erhalten, wurde das Gemisch, welches nach einer vorläufigen Analyse 2,86 % Chlor enthielt, öfters aus heissem Wasser umkrystallisiert, da das chlorhaltige Salz leicht in Wasser löslich ist, während die chlorfreie Verbindung sich in kaltem Wasser

kaum löst. Eine Probe des gereinigten Produkts gab, mit Soda und Salpeter geschmolzen, mit Silbernitrat keine Chlorreaktion.

Analog der von Braunschweig erhaltenen o-Dinitrodiphenyl-p-dissulfosäure lässt sich auch hier eine m-Dinitrodiphenyl-p-dissulfosäure annehmen:



Es ist wohl nicht anzunehmen, dass die Diazogruppe unter dem Einfluss der Kupferchlorürlösung einfach abgespalten worden wäre. Es müsste dann das Kaliumsalz der o-Nitrobenzolsulfosäure entstanden sein. Von demselben unterscheidet sich aber das Kalisalz dieser Säure durch seine viel geringere Löslichkeit in Wasser. Auch die Form der Krystalle ist anders. Während das o-nitrobenzolsulfosaure Kalium rhombische Krystalle bildet, krystallisiert dieses Salz in kleinen Nadeln. Auch giebt die Analyse nur 1,32 % Wasserstoff, während dem nitrobenzolsulfosauren Salz 1,65 % Wasserstoff zukommen und in der Regel davon zuviel gefunden wird.

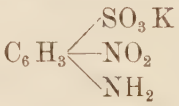
0,3722 gr Substanz lieferten 0,5548 gr Kohlensäure und 0,0440 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_6N_2S_2O_{10}K_2 = 480$	
C = 30,00 %	C = 29,79 %
H = 1,25 %	H = 1,32 %

Zusammenstellung der Resultate.

1) Die durch Behandeln von m-Dinitrobenzol mit Natriumsulfit entstandene Nitranilinsulfosäure ist assymmetrisch und hat folgende Konstitution:

2) Mit Kali entsteht aus derselben das Kaliumsalz.



3) Durch Abspalten der Amidogruppe entsteht o-Nitrobenzolsulfosäure.
4) Durch deren Reduktion wird o-Amidobenzolsulfosäure erhalten.
5) Durch Diazotieren der Nitranilinsulfosäure und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser entsteht Nitrophenolsulfosäure 1. 2. 4.
6) Dieselbe giebt mit Kaliumkarbonat das Monokaliumsalz.
7) Aus Nitrodiazobenzolsulfosäure entsteht durch Reduktion in der Kälte salzsaure Nitrophenylhydrazinsulfosäure.

8) Dieselbe bildet mit Aldehyden und Ketonen Hydrazone; z. B. mit Benzil.
9) Durch Reduktion der Nitranilinsulfosäure entsteht m-Phenylendiaminsulfosäure.
10) Dieselbe giebt mit salpetriger Säure einen Farbstoff aus der Reihe des Phenylenbrauns.
11) mit Diazobenzolchlorid einen Azofarbstoff der Chrysoïdinreihe.
12) Durch Einwirkung von Kupferchlorür auf Nitrodiazobenzolsulfosäure entsteht Chlornitrobenzolsulfosäure 1. 2. 4.
13) Daneben m-Dinitrodiphenyl-p-dissulfosäure.